





W 2 1 7 3 - 0 1

Catalysts for the production of carbonyl compounds

Patent number: JP49072209
Publication date: 1974-07-12
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: **C07C45/34; C07C45/00; (IPC1-7): C07C45/04**
- european: **C07C45/34**
Application number: JP19720116566 19721122
Priority number(s): JP19720116566 19721122

Also published as:

 US3993593 (A1)
 GB1445756 (A)
 FR2207895 (A1)
 DE2357564 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP49072209

Abstract of corresponding document: **US3993593**

A one-step process is described for preparing carbonyl compounds by the oxidation of an olefin with oxygen in the presence of steam. A novel catalyst is used which is prepared by incorporating palladium and/or a palladium compound and copper chloride in a carrier comprising silica, alumina, or a mixture or complex oxide thereof, and calcining at a temperature in the range of 200 DEG -400 DEG C. One or more compounds of the group of silver, cerium and vanadium may optionally be included in the catalyst composition. Exemplary of the application of the method is the gas phase oxidation of butene to methyl ethyl ketone whereby high selectivity to desired product is obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(¥2,000.-)

特

許

願 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

(A)

昭和47年11月22日

特許庁長官 三宅幸夫殿

1 発明の名称 カルボニル化合物の製造方法

2 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3 発明者

住所 埼玉県入間郡大井町龜久保1902の5
氏名 金子勝三 (ほか2名)

4 特許出願人

郵便番号 100
住所 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
名称 トヨタ自動車株式会社
代表者 代表取締役 池田 政

5 代理人

郵便番号 100
住所 東京都港区芝西久保浜川町6番地5号
第2岡田ビル 電話(504)1894番
氏名 弁理士(7179) 内田 明 (ほか1名)

明 細 書

1 発明の名称 カルボニル化合物の製造方法

2 特許請求の範囲

1) バラジウムおよび/またはバラジウム化合物と塩化銅をシリカ、アルミナまたはシリカとアルミナを含有する混合物もしくは複合酸化物に担持するかまたはこれらを混合成形したものを200~400℃で焼成した触媒の存在下、オレフィンと酸素を水蒸気の存在下で反応せしめることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

2) バラジウムおよび/またはバラジウム化合物と塩化銅および銀、セリウムおよびバナジウムの各化合物のうち一種または二種以上をシリカ、アルミナまたはシリカとアルミナを含有する混合物もしくは複合酸化物に担持するかまたはこれらを混合成形したものを200~400℃で焼成した触媒の存在下、オレフィンと酸素を水蒸気の存在下で反応せしめることを特徴とするカルボニル化合物の製造

方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はオレフィンからカルボニル化合物を製造する方法に関するものであり、さらに詳しくは触媒の存在下、オレフィンを酸化して一段でカルボニル化合物を製造する方法に関するものである。

従来オレフィンよりカルボニル化合物を製造する方法としてはヘキスト-ワッカー法があり、既にエチレン、プロピレンからアセトアルデヒド、アセトンをそれぞれ工業的に製造している。しかしながらブテン以上の高級オレフィンについては種々の障害があつて、いまだ実施されていない。特にブテンからのメチルエチルケトン(以下、MEKと称する。)の製造はエチレン、プロピレンと比較して、反応速度が小さく、副反応生成物としてロ-ブチルアルデヒド、クロムブタノン、ブテンの塩素化物等が生成し従つて複雑な精製処理を要する上、ワッカー法の共通の問題点である腐蝕性が著しいなど多くの問

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-72203

⑬公開日 昭49.(1974)7.12

⑭特願昭 47-116566

⑮出願日 昭47.(1972)11.22

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

6656 43

16 B511

6664 43

16 B541.2

6430 43

16 B011.2

6512 4A

13(7)911

触媒を有している。そこでこれらの弊害を除去する目的で、ブテンを気相酸化してMBXを製造する方法として、(1)塩化パラジウムを活性炭に自然吸着させて調整した触媒を使用する方法(特公昭45-5765号)、(2)塩化パラジウムを単独または塩化第二銅などの再酸化剤と共に活性炭などの担体に含浸させて調整した触媒を使用する方法(USP 3131223号、特公昭36-7869号相当)、(3)Pd-V化合物を触媒として使用する方法(特公昭47-19250号)、(4)Mo-Ba酸化物を主体とする触媒を使用する方法(特公昭47-8046号、同11734号)等が提案されているが、いずれも前記の各問題点を解決したものには、到っていない。

本発明者等は、これら工業的製造上の問題点を解決するために、ブテンの気相接触酸化反応において、パラジウムを主体とする触媒系について種々検討した結果、クロルブタノンや塩素化生成物をほとんど生成せず、高選択率でMBX

が生成すると共に、上記(1)~(3)系触媒より活性が高く、かつ経時劣化の小さい新規な触媒系を見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は(1)パラジウムおよび/またはパラジウム化合物と塩化銅をシリカ、アルミナまたはシリカとアルミナを含有する混合物もしくは複合酸化物に担持するか、またはこれらを混合成形したものを200~400℃で焼成した触媒の存在下オレフィンと酸素を水蒸気の存在下で反応せしめることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法、(2)パラジウムおよび/またはパラジウム化合物と塩化銅および銀、セリウムおよびバナジウムの各化合物のうちの一種または二種以上をシリカ、アルミナまたはシリカとアルミナを含有する混合物もしくは複合酸化物に担持するか、またはこれらを混合成形したものを200~400℃で焼成した触媒の存在下オレフィンと酸素を水蒸気の存在下で反応せしめることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法をその要旨とするものである。

本触媒の担体としては、シリカ、アルミナまたはシリカとアルミナを含有する混合物もしくは複合酸化物のような酸性の担体を用い焼成することが要件であり、例えば天然もしくは合成のシリカ、アルミナまたはゼオライトなどが使用できるが、特に合成シリカ、合成アルミナあるいはコロイド状アルミナ、コロイド状シリカが望ましい。またパラジウムまたはパラジウム化合物、^塩化銅などの触媒成分の担持方法は、アルミナ、シリカから成る担体に通常の含浸法、混和法などの方法が採用できるが、触媒成分の水溶液をコロイド状のシリカまたはアルミナに加え、濃縮固化したあとで成形する方法あるいはシリカ、アルミナの粉末に触媒成分を加えて成形する方法によってもより均一な触媒を得ることができる。

触媒成分のパラジウム源としては、金属パラジウムまたはパラジウム化合物、例えばPdCl₂、PdSO₄、Pd(HO)₂、PdBr₂等が使用し得るが特に金属パラジウムまたはPdCl₂が好適である。また

塩化銅としては塩化第一銅、塩化第二銅およびそれらの混合物が適当であり、第三成分としての銀、セリウム、バナジウムの化合物はAg₂O、CeCl₃、VOCl₂、VOCl₃等の塩化物およびBr₂、VCl₃が好適である。そしてこれら第三成分はパラジウム-塩化銅系のレドックス作用を促進すると共に触媒系からのクロルイオンの脱離を防止する効果を有しているものと考えられる。

触媒成分の担体への担持率は、パラジウムの場合担体に対して金属として0.1~10重量%、特に0.5~5.0重量%が望ましく、塩化銅はCu/Pd原子比で0.5~5.0、特に1.0~3.0が適当である。また第三成分は第三成分/Pd原子比で0.1~5.0の範囲が好ましい。

触媒成分を含浸、混和等の方法で担持した担体は乾燥、成型後200~400℃、望ましくは250~350℃の温度で、空気、窒素もしくはアルゴン等の不活性ガス、塩化水素ガス等の雰囲気中で5~10時間焼成することによつて、活性が高く、更に経時劣化の少ない安定した触

媒が得られる。

すなわち、触媒成分を担持した担体を上記の温度範囲で焼成することにより、触媒の表面積が増大するが、このことは触媒活性の向上を示唆するものであり、事実表面積と触媒活性は相関しており、最適温度である250～350℃において、表面積は最大となり、200℃以下および400℃以上の温度では表面積は減少する。また特に400℃以上では、表面積の減少以上に触媒活性の低下が著しいが、これは表面積の影響以外の要因によるものと考えられる。

本発明における第三成分の効果は、パラジウム-塩化銅系の触媒を更に高活性にすると共に、特に経時劣化を防止する点で顕著である。

上記の方法で製造した触媒を用いることにより、n-ブテンからMEKを高収率で合成できるが、オレフィンにn-ブテンに限定することなく、エチレン、プロピレンおよびC₄以上の高級オレフィンからそれぞれそのオレフィンに対応するカルボニル化合物を効率良く製造し得る。

混合ガスの空間速度は200～2000 L/L触媒・時間(N.T.P)が適当である。

上記の方法により、高選択率で目的とするカルボニル化合物が得られるが、一例としてn-ブテンからMEKの製造の場合、ブテンの転化率にかかわらず、MEKは85～95%の選択率で生成し、副生成物としては少量のn-ブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アセトアルデヒド、酢酸および炭酸ガスが生成するが、前述の液相ワンカー法で問題となるクロムプタノンおよびブテンの塩素化合物は生成しない。このことは本発明の効果の一つを示すものであり、前記の公知の発明よりも高活性でかつ経時劣化の少ない触媒を提供でき、工業的に貢献するところが大きい。

以下、本発明を具体的な例によつて説明する。

なお、例中の収率、ブテンの転化率および生成物(A)の選択率は次式によつて計算した値である。

特にオレフィンをn-ブテンとした場合、原料としてブテン-1、ブテン-2(トランスおよびシス)およびこれらの混合物が適当であるが、n-ブタン、イソブタン等の飽和炭化水素や酸素が混存しても出発原料として有効である。

本発明における原料オレフィンからカルボニル化合物を製造する方法は、原料オレフィンを水蒸気の存在下、酸素または酸素含有ガスと混合し、90～200℃、好ましくは110～150℃において、上記触媒と接触することによつて、カルボニル化合物を製造するものであり、反応型式は固定床式、流動床式のいずれでも良い。酸素含有ガスとしては空気または酸素と酸素カドの不活性ガスとの混合物が適当で、水蒸気は水を予熱層に供給し、気化させることによつて導入してもよい。オレフィン、酸素または酸素含有ガスおよび水蒸気の混合比は、n-ブテンおよび空気をを用いた場合、1(ブテン):1～20(空気):1～20(水蒸気)の混合割合(容量比)が適当であり、また触媒層上の

$$\text{収率(\%)} = \frac{\text{生成物(A)のモル数}}{\text{供給したn-ブテンのモル数}} \times 100$$

$$\text{転化率(\%)} = \frac{\text{反応したn-ブテンのモル数}}{\text{供給したn-ブテンのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率(\%)} = \frac{\text{生成物(A)のモル数} \times \text{生成物(A)の炭素数}}{\text{反応したn-ブテンのモル数} \times 4} \times 100$$

例 1

水200 mlに塩化パラジウム二水塩1.6 gおよび塩化第二銅・二水塩4.4 gを加え、60℃に加温し、溶解したのち、濃度30%の水性のコロイド状シリカ13.5 gを加え十分に混合した。さらにこの触媒液を減圧下80℃で乾燥し、3 mmφのペレットに成型したのち、種々の温度で、空気中で6時間焼成することによつて触媒を調製した。この触媒中のパラジウム含量(金属重量%)は担体シリカに対し、20%に相当し、Cu/Pd(原子比)=5.0である。

このようにして得られた触媒2.0 gを、オイルバス中で加熱された内径15 mmφのバイレックス製反応管に充填し、1-ブテン:空気:水

蒸気-1:5:10(容積比)の混合ガスを空間速度を色々と変えて導入し、反応温度125℃で連続的に反応を行い、第1表に示す結果を得た。反応生成物の組成について、下記に一例として実験番号4における反応時間4時間後の結果を記載するが、その他の反応時間における変化は認められなかつた。ブテン転化率:42.8%、反応生成物の選択率:MBE 91.5%、 α -ブチルアルデヒド1.8%、アセトアルデヒド0.4%、酢酸0.6%、二酸化炭素1.3%、他に痕跡程度のプロピオンアルデヒドが認められたが、クロムプラチナやブテンの塩素化物の生成は、ガスクロマトグラフィー分析によつては検出されなかつた。

比較のために、本例において塩化パラジウムおよび塩化第二銅を担持し、乾燥後成型したままで焼成しない触媒を用いて、上記の方法と同一の操作で、1-ブテンを酸化したが(実験番号8)、第1表に示す通り、焼成した触媒に比べ、長時間使用時に於ける触媒劣化は著しかつた。

また参考のために、前記の特公開45-5765号公報の記載に基づいて、0.5規定の塩酸200ccに塩化パラジウム0.8gを加え、60℃に加温し、溶解したのち活性炭(商品名ツルミコールGF-3.0)4.0gを投入し、室温で一昼夜放置した。溶液は褐色から透明に変化し、塩化パラジウムはほとんど吸着された。次に溶液を濾別し、イオン交換水で十分に洗滌したのち、減圧下150℃で3時間乾燥し、触媒を調製した。この触媒2.0gを用いて、上記の方法と同様の操作で1-ブテンの酸化を行つたが(実験番号9)、第1表の通り、本発明に係わる触媒に比べ、MBEの収率は低かつた。

さらに参考のために、本実施例の担体である2字シリカの代りに酸化チタンおよびマグネシヤを用いて調製した触媒を用い、1-ブテンの酸化を行つたが(実験番号10および11)、第1表の通り、シリカ担体に比べ、明らかに低い活性を示したに過ぎなかつた。

第 1 表

実験番号	触 媒	焼成温度(℃)	反応温度(℃)	空間速度(hr ⁻¹)	MBE 収 率 (%)					
					反 応 時 間 (時間)					
					2	4	6	8	24	48
1	PdCl ₂ -CuCl ₂ /シリカ	300	125	390	70.7	68.3	67.0	65.2	62.1	60.1
2 (比較例)	"	120	"	640	42.8	38.1	33.0	26.8	22.1	19.2
3	"	200	"	"	44.3	41.6	41.9	38.4	37.2	34.6
4	"	300	"	"	46.5	43.7	42.2	40.7	38.0	35.0
5	"	400	"	"	42.5	42.1	38.2	33.7	34.0	32.0
6 (比較例)	"	450	"	"	18.8	21.7	21.8	19.0	18.0	17.3
7	"	300	"	1100	39.7	36.0	32.7	30.0	28.1	26.5
8 (比較例)	"	なし	"	640	42.2	40.0	38.8	37.4	25.3	15.5
9 (比較例)	PdCl ₂ /活性炭	なし	105	400	12.9	17.8	18.4	17.5	16.1	14.9
10 (比較例)	PdCl ₂ -CuCl ₂ /酸化チタン	300	125	870	13.6	12.2	10.1	9.4	—	—
11 (比較例)	PdCl ₂ -CuCl ₂ /マグネシヤ	300	125	380	0.6	0.9	0.4	0.4	—	—

例 2

水 200g に塩化パラジウム・二水塩 160g および塩化第二銅 128g を加え、60℃ に加熱し溶解したのち、アルミナ（住友化学（株）製、商品名 KEA 24）40g を投入し 2 時間混合したのち、減圧下で乾燥し、空気中で種々の温度で焼成し触媒を調製した。この触媒中のパラジウムは担体アルミナに対し 20 質量％に相当し、 Cu/Pd （原子比）= 1.0 である。

このようにして調製した触媒 20g を例 1 と同様な装置および混合ガスを用いて空間速度を色々に変え、125℃ で 1-ブテンの酸化を連続的に行ない、第 2 表の如き結果を得た。反応生成物の組成について、下記に実験番号 15 における反応時間 4 時間後の結果を一例として記載するが、その他の反応時間における変化は認められなかつた。

ブテン転化率：53.2%、反応生成物の選択率：MBK 89.3%、 α -ブチルアルデヒド 2.4%、プロピオンアルデヒド 0.8%、アセトアル

デヒド 0.5%、酢酸 1.1%、二酸化炭素 1.5%。クロムプラノンおよびブテンの塩素化物などは検出されなかつた。

比較のために、本発明例において、焼成した触媒を用いて上記の方法と同一の操作で、1-ブテンを酸化したが（実験番号 19）、第 2 表に示す通り、焼成した触媒に比べ、長時間使用時に於ける触媒劣化は著しかつた。

第 2 表

実験番号	触 媒	焼 成 温度 (℃)	反 応 温度 (℃)	空 間 速 度 (hr ⁻¹)	M B K 取 率 (%)					
					反 応 時 間 (時間)					
					2	4	6	8	24	48
12	$\text{PdCl}_2 - \text{CuCl}_2 / \text{アルミナ}$	300	125	400	70.0	68.1	66.4	64.0	60.8	58.8
13 (比較例)	"	120	"	720	42.7	37.8	32.8	26.6	21.6	18.8
14	"	200	"	"	44.0	42.7	42.0	38.1	34.1	32.5
15	"	300	"	"	46.2	47.5	43.1	39.0	35.0	32.9
16	"	400	"	"	42.4	41.9	39.7	35.3	31.2	30.7
17 (比較例)	"	450	"	"	19.3	20.1	20.7	19.1	17.7	17.0
18	"	300	"	1100	40.1	36.2	32.5	29.8	28.0	26.3
19 (比較例)	"	なし	"	720	41.9	40.0	38.6	37.0	24.9	14.7

例 3

塩化パラジウム二水塩 1.6 g を 0.1 規定の塩酸溶液 100 ml に溶解したのち、ヒドラジン・重炭酸ソーダ水溶液（ヒドラジン 5 重量% + 重炭酸ソーダ 4 重量%）3.5 ml を加えて還元し、得られた黒色沈澱物を浮別し、塩素イオンの検出がなくなるまで水洗した。この還元パラジウムを塩化第二銅・二水塩 6.4 g および水性のコロイド状のシリカ 1.33 g より調製した溶液（60℃に加熱）に添加し、60℃で2時間、充分に混合したのち、減圧下80℃で乾燥し、3 mm φ のペレットに成型したのち、300℃で空气中6時間焼成することによつて触媒を調製した。この触媒中のパラジウム担持率（金属重量%）は担体シリカに対し、20%に相当し、Cu/Pd（原子比）= 5.0 である。

このようにして製造した触媒 2.0 g を用い、例 1 と同様の装置で、反応温度 125℃、1-ブテン：空気：水蒸気 = 1：5：10（容量比）の混合ガスを空間速度 600 L/L 触媒・時間

で導入、反応を行い、その結果を第 3 表に示した。

第 3 表

反応時間（時間）	2	4	6	8	24
MEK 収率（%）	54.0	50.3	48.2	42.7	33.0

例 4

例 1 と同様の方法で、塩化第一銅を使用し、Cu/Pd（原子比）が 120 のペレットを成形し、空气中、300℃の条件下で6時間焼成して塩化パラジウム・塩化銅/シリカ触媒を調製した。この触媒 2.0 g を空間速度 640 L/L 触媒・時間、反応温度 125℃、1-ブテン：空気：水蒸気 = 1：5：10（容量比）で反応を行い第 4 表の如き結果を得た。

第 4 表

反応時間（時間）	2	4	8	24
MEK 収率（%）	48.8	44.7	47.3	42.6

例 5

例 1 の触媒調製の段階において、更に第三成分としてバナジン酸アンモン（ NH_4VO_3 ）、塩化バナジル（ VCl_3 ）（ VCl_4 ）、塩化バナジウム（ VCl_3 ）（ VOCl_3 ）、塩化銀（ AgCl ）および塩化セリウム（ CeCl_3 ）（ CeOCl_3 ）を加えて成形後、空气中 300℃で6時間焼成して触媒を調製し、その 2.0 g を用いて例 1 と全く同様に 1-ブテンの酸化を行い第 5 表の如く結果を得た。

第 5 表

第三成分	触 媒 (原子比)	反応温度 (℃)	空間速度 (hr ⁻¹)	MEK 収率 (%)			
				反応時間 (時間)			
				2	4	8	24
NH_4VO_3	Pd:Cu:V (1:5:0.5)	125	640	49.0	50.2	48.4	46.0
VOCl_3	Pd:Cu:V (1:5:0.4)	125	640	51.6	52.4	51.0	49.0
VCl_3	Pd:Cu:V (1:5:0.7)	125	640	52.1	54.2	47.0	43.6
AgCl	Pd:Cu:Ag (1:5:0.7)	125	640	60.2	61.2	59.3	56.0
CeOCl_3	Pd:Cu:Ce (1:5:0.2)	125	640	59.0	59.5	56.7	52.3

例 6

例 1 の実験番号 4 で使用した触媒 2.0 g を用い、例 1 と全く同様にシス-2-ブテンについて酸化を行った。

反応開始 4 時間後のブテンの転化率は 20.7%、MEK 選択率は 94.2% で 19.5% の収率で MEK を得た。また副反応生成物としてロ-ブチルアルデヒド 0.4%、アセトアルデヒド 0.6%、酢酸 1.0% および二酸化炭素 1.5% がそれぞれの選択率で生成した。

例 7

例 1 の実験番号 4 で使用した触媒 2.0 g を用い、例 1 と全く同様に、ナフサの水蒸気分解装置から得られる C_6 留分からブタジエンおよびイソブテンを抽出除去し、容量%として 1-ブテン 53.4%、トランス-2-ブテン 15.8%、シス-2-ブテン 10.8%、ロ-ブテン 14.3%、イソブテン 2.7% の組成を持つスペント C_6 留分について酸化を行った。

反応開始 4 時間後のブテンの転化率は 33.4

5. MEX 選択率 8 2 6 %、MEX 収率 2 2 6 % で
あつた。

4 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
(2) 委 任 状 1 通 (追つて補充す)

2 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所 埼玉県入間郡大井町藤久保 1902 の 5
氏 名 星 野 利 夫
住 所 川崎市高津区向ヶ丘 4 3 0 番地
氏 名 北 村 哲 夫

(2) 代理人

郵便番号 1 0 5
住 所 東京都港区芝西久保桜川町 6 番地 5 号
第 2 岡田ビル 電話 (504) 1894 番
氏 名 弁理士 (7284) 萩 原 亮 一

手 続 補 正 書

昭和 47 年 12 月 26 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

2 補正の対象

委 任 状

3 補正の内容

委任状を補充する。

2 添付書類の目録

委 任 状 1 通

- 1 事件の表示 昭和 47 年特許願第 1 1 6 5 6 6 号
2 発明の名称 カルガニル化合物の製造方法
3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋 1 丁目 1 番 1 号
名 称 東亜燃料工業株式会社
代表者 南部 敏 行

4 代 理 人

住 所 東京都港区芝西久保桜川町 6 番地 5 号
第 2 岡田ビル 電話 (504) 1894 番
氏 名 弁理士 (7179) 内 田 明
住 所 同 所
氏 名 弁理士 (7284) 萩 原 亮 一

5 補正命令の日付 自発補正

6 補正により増加する発明の数 なし